Über Umwandlungsprodukte der beiden aus dem o-Kresol darstellbaren isomeren Oxytoluylaldehyde.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den angefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 8. März 1892

von

ERNST PASCHEN

aus Cöthen.

Opponenten:

Cand. med. Franz Roestel.
Cand. phil. Walter Obst.
Cand. phil. Hans Krümmel.

BERLIN 1892.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrafse 5.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0134

Die vorliegende Arbeit behandelt einige Umwandlungsprodukte der beiden aus dem o-Kresol darstellbaren isomeren Oxytoluylaldehyde. Bevor ich die experimentellen Ergebnisse meiner Arbeit mitteile, will ich kurz eine Geschichte des o-Kresols und eine Beschreibung der wichtigsten Derivate desselben geben.

Städeler[1]) wies im Jahre 1851 nach, dafs sich im Kuhharn ein Homologes des Phenols von der Zusammensetzung C_7H_8O befinde, und nannte es Taurylsäure. Fairlie und Williamson[2]) fanden das Kresol im Steinkohlentheer. Duclos[3]) entdeckte dieselbe Verbindung im Theer aus Fichtenholz und Marasse[4]) in dem aus Buchenholz.

Künstlich wurde das Kresol zuerst von Gries[5]) dargestellt und zwar durch Kochen von salpetersaurem Diazotoluol mit Wasser.

Wurz[6]) erhielt es beim Schmelzen des toluolsulfosauren Kalis mit Ätzkali.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 77, 18.
2) Ibid. 92, 319.
3) Ibid. 109, 135.
4) Ibid. 152, 64.
5) Jahresberichte 1866, 4. 58.
6) Ann. Chem. Pharm. 144, 121.

Alle diese Forscher kannten nur ein Kresol. Sie beschreiben es als eine stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit, die zwischen 195° und 204° siedet und den durchdringenden Geruch des Phenols besitzt.

Dafs drei isomere Kresole existieren, haben zuerst Engelhardt und Latschinoff[1]) bewiesen.

Sie erhielten das Metakresol beim Erhitzen von Thymol $C_6 H_3 (CH_3) (C_3 H_7) \cdot OH$ mit Phosphorsäureanhydrid und Schmelzen des Rückstandes mit Ätzkali. p-Kresol stellten sie nach der Methode von Wurz[2]) dar, indem sie p-toluolsulfosaures Kali mit etwa der dreifachen Menge Kaliumhydrat zusammenschmolzen. Das o-Kresol vermochten sie nicht rein zu erhalten, da ihr Ausgangskörper, das o-toluolsulfosaure Kalium, stets mit p-toluolsulfosaurem Kali vermengt war, von dem sie es nicht befreien konnten.

In völlig reinem Zustande wurde das o-Kresol zum ersten Male von Kekulé[3]) dargestellt. Er erhielt es einmal bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reines o-Toluidin, das er nach dem von Schad[4]) angegebenen Verfahren aus käuflichem Anilin isolierte. Ferner gewann er es beim Erhitzen des dem Thymol isomeren Carvacrol mit Phosphorsäureanhydrid. Er beschreibt es als einen krystallinischen Körper, der bei 31° — 31,5° schmilzt und bei 185° — 186° siedet. Die Konstitution des o-Kresols wurde unzweifelhaft festgestellt durch die Versuche von

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 620.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 121.
[3]) Ber. Chem. Ges. VII, 1006.
[4]) Ibid. VI, 1361.

Barth[1]), welcher zeigte, dafs dasselbe beim Schmelzen mit Ätzkali zu Salicylsäure oxydiert wird.

Das Steinkohlentheerkresol enthält nach den Untersuchungen von Tiemann und Schotten[2]) alle drei Isomeren, die jedoch, da ihre Siedepunkte sehr nahe bei einander liegen, durch fraktionierte Destillation nicht von einander getrennt werden können. Nur das p-Kresol kann man aus dem Steinkohlentheerkresol in reinem Zustande abscheiden, indem man das Gemenge der drei Isomeren mit Benzoylchlorid[3]) behandelt, wobei sich das bei 78° schmelzende p-Kresylbenzoat bildet, welches man von den flüssigen Estern der beiden anderen Kresole durch Abpressen trennt, und nach dem Umkrystallisieren mit Natronlauge zersetzt. Die beiden anderen Isomeren sind in reinem Zustande nur auf synthetischem Wege zu gewinnen. Das o-Kresol erhält man am besten nach der von Tiemann und Schotten[4]) gegebenen Vorschrift aus o-Toluidin.

Das käufliche o-Toluidin wird, um dasselbe vollständig frei von der Para-Verbindung zu erhalten, dem Rosenstielschen Reinigungsverfahren unterworfen, welches auf der Unlöslichkeit des sauren oxalsauren p-Toluidins in Äther beruht. Zu dem Zwecke werden etwa 100 gr. o-Toluidin mit einer ätherischen Lösung von 4—6 gr. Oxalsäure geschüttelt. Aus der von dem ausgeschiedenen Niederschlage durch Filtrieren und Abpressen getrennten Flüssigkeit wird

---

1) Ann. Chem. Pharm. 154, 356.
2) Ber. XI, 783.
3) Roscoe u. Schorlemer, Lehrb. d. Chem. IV. Bd. II. T. p. 353.
4) Ber. XI, 769,

nach dem Abdestillieren des Aethers ein Toluidin gewonnen, das bei 197° siedet und dessen Acetylderivat genau bei 106° schmilzt. 15 Teile des so gereinigten o-Toluidins werden mit ca. 500 Teilen Wasser, denen man zuvor 15 Teile conc. Schwefelsäure von 1,8 Vol.-Gewicht hinzugefügt hat und mit einer wässerigen Lösung von 12 oder mehr Teilen Kaliumnitrit (je nach dem Reingehalt dieses Salzes) in einen geräumigen Kolben gebracht, welchen das Gemisch etwa bis zur Hälfte anfüllt. Man erwärmt das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destilliert das gebildete o-Kresol im Dampfstrome ab. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt, um das vorhandene o-Kresol zu lösen und danach filtriert. Das klare Filtrat schüttelt man nach dem Ansäuern mit Äther aus und destilliert das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende o-Kresol im Kohlensäurestrome ab. Man gewinnt so ein hellgelb gefärbtes, genau bei 188° siedendes Öl, das nach dem Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Die abgepreſsten Krystalle schmelzen bei 30°. Eine wässerige Lösung des o-Kresols giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung.

Ich gehe nun über zu der Beschreibung der Derivate des o-Kresols.

Das o-Kresyloxyd[1]) $(C_6H_4CH_3)_2O$ ist eine farblose, bei 272° siedende Flüssigkeit, die stark nach Geranium riecht. Man erhält sie durch Behandeln von siedendem

[1]) Journ. chem. Soc. 1886, I, 25.

o-Kresol mit Jod und Aluminium, wobei zuerst Aluminium-o-Kresylat $(C_6H_4OCH_3)_6Al_2$ entsteht, das bei der trockenen Destillation o-Kresyloxyd liefert.

Ferner sind bekannt der o-Kresyläthyläther[1]) $(CH_3)(C_6H_4)O(C_2H_5)$, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 180—181° siedet, und der Äthylen-o-Kresyläther[2]) $(C_3C_6H_4O)_2C_2H_4$. Derselbe bildet weifse seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 79°. Der Benzoyl-o-Kresyläther[2]) $(CH_3)(C_6H_4)O(CH_2)(C_6H_5)$ bildet ein farbloses bei 285° siedendes Öl.

Von allen vorgenannten Äthern ist eine Reihe von Nitroprodukten dargestellt worden, die ich nicht näher beschreiben will.

Von Interesse ist noch der Chlorkohlensäureäthyläther[2]) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_3 \cdot C_2H_5$, ein farbloses Öl vom Siedepunkt 235—237°, das bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Alkali auf o-Kresol entsteht.

Von dem o-Kresol sind 4 Nitroprodukte bekannt.

Das α-Nitro-o-Kresol[2]) entsteht, wenn man nach der Vorschrift von Hoffmann und Miller[3]) eine Lösung von zwei Teilen o-Kresol und zwei Teilen Eisessig in ein kaltes Gemisch von drei Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und sechs Teilen Eisessig eintropfen läfst. Es bildet in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkte 69,5°. Reduziert man diese Verbindung mit Zinn und Salzsäure und

---

[1]) Ber. XIV, 898.
[2]) Ibid. XIII, 699.
[3]) Ibid. XIV, 567.

destilliert man das so erhaltene Amido-o-Kresol mit Natriumformiat, so entsteht ein Methenylamido-o-Kresol[1]) nach der Gleichung:

$$CH_3C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + CHO\cdot OH = CH_3C_6H_3\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\!\!>CH + 2H_2O.$$

Es ist eine krystallinische Masse, die bei 38—39° schmilzt.

β-Nitro-o-Kresol[2]) $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{5}{NO_2}\overset{2}{OH}$

erhält man vermittels der Diazo-Reaktion aus dem entsprechenden Nitro-o-Toluidin oder durch Kochen des letzteren mit Natronlauge. Es krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 95°.

γ-Nitro-o-Kresol[3]) $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{4}{NO_2}\overset{2}{OH}$

bildet sich neben der α-Verbindung, wenn man o-Kresol bei sehr niederer Temperatur nitriert. Von der α-Verbindung ist es leicht durch Destillation des Gemisches mit Wasserdampf zu trennen, bei der es im Rückstande verbleibt.

Ein zweifach nitriertes o-Kresol wurde zuerst aus o-Toluidin, Nitro-o-Toluidin und o-Toluidinsulfosäure erhalten, indem man diese in Diazo-Verbindungen überführte und diese mit verdünnter Salpetersäure erwärmte[4]).

---

[1]) Ber. XIV, 569.
[2]) Ibid. XV, 2978.
[3]) Ibid. XVIII, 1511.
[4]) Ibid. XIII, 1496.

Es entsteht auch bei weiterer Nitrierung des α- und γ-Nitro-Kresols[1]) und bei der Nitrierung des o-Kresyläthers[2]). Es bildet lange gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 86°. Durch Reduktion seines Äthyläthers erhält man den Diamidoäther, welcher mit Diazobenzol ein Chrysoidin bildet, ein Beweis dafür, dafs die Nitro-Gruppen des Dinitro-o-Kresols die Metastellung einnehmen[3]).

Ferner sind dargestellt worden zwei o-Kresolsulfosäuren, und zwar die o-Kresol-o-Sulfosäure[4])

$$\overset{1}{C_6H_3}\overset{2}{CH_3}OH \cdot SO_3H$$

durch Erwärmen gleicher Teile o-Kresol und rauchender Schwefelsäure auf 90°. Sie bildet kleine, weifse Nädelchen. Ihr Baryumsalz krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in glasglänzenden Blättchen. Nimmt man die Sulfonierung bei höherer Temperatur vor, so entsteht o-Kresol-p-Sulfosäure[5])

$$\overset{2}{CH_3}C_6\overset{1}{H_3}OH\overset{4}{SO_3}H,$$

deren Baryumsalz eine an feuchter Luft rasch zerfliefsende strahlig-krystallinische Masse bildet.

Von Halogen-Derivaten des o-Kresols sind bekannt das p-Chlor-o-Kresol[6]) $\overset{2}{CH_3}C_6\overset{4}{H_3}Cl\overset{1}{OH}$, das beim Ein-

---

1) Ber. XVIII, 1511.
2) Ann. Chem. Pharm. 217, 158.
3) Roscoe u. Schorlemer, Lehrb. d. Chem. Bd. IV. II. T. p. 355.
4) Zeitschr. f. Chemie N. F. 38, 328.
5) Journ. f. p. Chemie N. F. 38, 328.
6) Ibid.

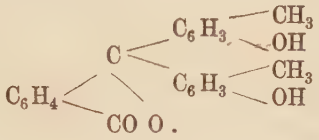
leiten der genau berechneten Menge Chlor in die stark gekühlte Eisessiglösung des o-Kresols entsteht. Es bildet farblose bei 33° schmelzende Krystalle. Leitet man das Chlor in eine warme Lösung des o-Kresols, so erhält man das Dichlor-o-Kresol[1]). Ebenso entsteht bei der direkten Bromirung des o-Kresols ein Brom-o-Kresol in Form von farblosen bei 64° schmelzenden Nadeln, das bei weiterer Bromierung in das o-p-Dibrom-o-Kresol[2]) übergeht. Mit Jod bildet das o-Kresol ein wenig charakteristisches Additionsprodukt, das Dijod-o-Kresol[3]), eine gelbe amorphe Masse.

Von den stickstoffhaltigen Derivaten des o-Kresols sind noch zu erwähnen das Phenylazo-o-Kresol[4]), welches entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von o-Kresol. Es bildet sich bei dieser Reaktion gleichzeitig das Phenyldisazo-o-Kresol[5]), rotbraune Blättchen, die bei 114—115° schmelzen. Durch Erhitzen des Monoazokörpers mit Acetylchlorid erhält man das Phenylazo-o-Acetylkresol[6]), schöne gelbe, bei 81 — 82° schmelzende Täfelchen, und beim Erwärmen mit Benzoylchlorid das Phenylazo-o-Benzoylkresol[7]). Es bildet kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 110—111°.

---

[1]) Ber. XVI, 1598.
[2]) Journal f. pr. Chemie N. F. 38, 328.
[3]) Ber. XX, 2315.
[4]) Ibid. XVII, 363.
[5]) Ibid.
[6]) Ibid.
[7]) Ibid.

Von Interesse ist auch noch das Kondensationsprodukt des o-Kresols mit Phtalsäureanhydrid[1]), das o-Kresolphtalein von der Formel



Es bildet sich beim Erhitzen von 2 Teilen o-Kresol mit 3 Teilen Phtalsäureanhydrid und 2 Teilen Zinntetrachlorid auf 120°, und bildet fleischrote Krystalle vom Schmelzpunkte 213—214°.

Aus dem o-Kresol sind zwei isomere Oxytoluylsäuren dargestellt worden, nämlich die o-Homosalicylsäure (β-Kresotinsäure) $C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{2}OH\cdot{}^{3}COOH$ und die o-Homoparoxybenzoesäure $C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{6}OH{}^{3}COOH$.

Die erstere von beiden kann mittels der von Kolbe[2]) gefundenen Kohlensäurereaktion aus dem Natronsalz des o-Kresols gewonnen werden[3]).

Man erhitzt o-Kresolnatrium, welches man durch Abdampfen äquivalenter Mengen o-Kresol und Natronlauge erhält, in einer mit Vorlage versehenen tubulierten Retorte

---

[1]) Ber. XII, 237. Ann. Chem. Pharm. 202, 155.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 151, 201. Journ. f. pr. Chemie N. F. X, 93.

[3]) Journ. f. pr. Chemie VIV, 454.

im Wasserstoffstrome auf ca. 250°, um alle Feuchtigkeit, die der Bildung der Säure hinderlich ist, zu entfernen. Sodann läfst man die Temperatur auf 180° sinken und leitet Kohlensäure ein. Der Prozefs verläuft nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_4CH_3ONa) + CO_2 = C_6H_3CH_3CO_2NaONa + C_6H_4OHCH_3.$$

Es geht also bei dieser Operation die Hälfte des angewandten o-Kresols unverbraucht in die Vorlage über. Um dies zu vermeiden und um alles o-Kresol in Säure zu verwandeln, hat Schmitt[1]) das Verfahren dahin verbessert, dafs er das scharf getrocknete o-Kresolnatrium in einen Autoklaven bringt, wonach unter äufserer Abkühlung Kohlensäure eingepumpt wird. Die Masse wird darauf längere Zeit sich selbst überlassen und dann der Autoklav mehrere Stunden auf 120—140° erhitzt, um die Umsetzung in kresotinsaures Salz zu bewirken. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei die o-Kresotinsäure gefällt wird. Dieselbe wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein weifs erhalten und schmilzt dann bei 159—160°.

Die o-Homosalicylsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisiert aus heifsem Wasser in langen flachen Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv violette Färbung. Unter der Einwirkung von Salzsäure spaltet sie sich bei 100° in o-Kresol und Kohlensäure.

Kleinere Mengen der Säure sind erhalten worden beim

---

[1]) Ber. XVII, 624 c. D. R. P. No. 29939 v. 24. Juni 1884.

Schmelzen der Sulfamintoluylsäure $C_6H_3CO_2HCH_3SO_2NH_2$[1]) mit Ätzkali und beim Behandeln von o-Amido-m-Toluylsäure[2]) mit salpetriger Säure.

Analog der Entstehung der Paroxybenzoesäure aus Phenol sollte man bei der Kolbeschen Kohlensäurereaktion bei Anwendung von o-Kresolkalium und Innehaltung einer höheren Temperatur die Bildung von o-Homoparoxybenzoesäure erwarten. Eigentümlicherweise vermag jedoch das Kalium der β-Kresotinsäure gegenüber seine merkwürdige Eigenschaft, molekulare Umlagerungen zu bewirken, in keiner Weise zu äufsern. Auch vermittels der von Ost[3]) gefundenen Reaktion: dass sich zwei Moleküle neutrales salicylsaures Kalium beim Erhitzen spalten in ein Molekül paroxybenzoesaures Kalium, ein Molekül Phenol und ein Molekül Kohlensäure, ein Prozefs, der durch die Gleichung

$$2(C_6H_4OHCO_2K) = C_6H_4OKCO_2K + C_6H_5OH + CO_2$$

ausgedrückt wird, ist keine Bildung der o-Homoparoxybenzoesäure zu ermöglichen, vielmehr entsteht beim Erhitzen des β-kresotinsauren Kalis eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_6O_5$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist[4]).

Man mufs daher zur Darstellun gdieser Säure andere Wege einschlagen.

---

[1]) Ber. XI, 902.
[2]) Ibid. XIV, 2454.
[3]) Journ. f. pr. Chemie N. F. XI, 382.
[4]) Ibid. XIV, 459. Beilstein, Handbuch d. Chem. 1883, II. T. p. 1458.

Sie läfst sich gewinnen beim Schmelzen der Sulfamintoluylsäure[1]) mit Kaliumhydrat und durch gleiche Behandlung der Parabrom-m-Toluylsäure[2]).

Eine weit bequemere Darstellungsweise dieser Säure und überhaupt der aromatischen Oxysäuren, direkt aus dem entsprechenden Phenol, haben Tiemann und Reimer[3]) gelehrt. Es beruht dieselbe auf der in stark alkalischer Lösung eintretenden Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriumphenolate, wobei eine Ersetzung eines Wasserstoffatomes im Benzolrest durch Carboxyl stattfindet. Die Reaktion tritt bei einer Temperatur von 100° ein und vollzieht sich beim o-Kresol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4CH_3ONa + CCl_4 + 5NaHO = C_6H_3CH_3ONaCO_2Na + 4NaCl + 3H_2O.$$

Die o-Homoparoxybenzoesäure ist nach diesem Verfahren von Schall[4]) dargestellt worden, indem ein Molekül o-Kresol mit 1 Molekül Tetrachlorkohlenstoff und 6 Molekülen Natriumhydrat, letzteres im gleichen Gewichte Wasser gelöst, unter Zusatz von wenig Alkohol in eine Röhre eingeschlossen und 5—6 Tage auf 100° erwärmt wurden. Nach beendigter Reaktion wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und zur Verjagung von Alkohol und unangegriffenem Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und danach angesäuert. Zur Entfernung des unangegriffenen o-Kresols wurde die Flüssigkeit im Dampfstrome destilliert. Es ging dabei gleichzeitig mit dem

[1]) Ber. XI, 897.
[2]) Ibid. XIV, 2351.
[3]) Ibid. IX, 1285.
[4]) Ibid. XII, 818.

ó-Kresol o-Homosalicylsäure in das Destillat über, welche sich beim Erkalten in Krystallen ausschied. Aus dem Destillationsrückstand krystallisierte nach dem Erkalten die o-Homoparoxybenzoesäure aus, die durch Waschen mit Chloroform von den letzten Spuren anhaftender β-Kresotinsäure befreit wurde. Die o-Homoparoxybenzoesäure krystallisiert aus heifsem Wasser in feinen Nadeln mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser. Bei 100° verliert sie dasselbe und schmilzt dann bei 172—173°. Die Säure ist sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Farbenreaktion, wodurch sie sich von der o-Homosalicylsäure unterscheiden läfst. Wie diese zerfällt sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 180—185° in o-Kresol und Kohlensäure[1]).

Den beiden isomeren Kresotinsäuren entsprechen zwei isomere Oxytoluylaldehyde, der o-Homosalicylaldehyd

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}H\overset{3}{C}OH$$

und der o-Homoparoxybenzaldehyd $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{6}{O}H\overset{3}{C}OH$.

Diese beiden Aldehyde sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Aufser den von Barbier[2]) dargestellten Acetaten derselben und dem von Tiemann und Schotten[3]) beschriebenen o-Nitro-o-Homosalicylaldehyd sind noch keine weiteren Derivate dieser Körper bekannt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Tiemann habe ich

---

[1]) Ber. XI, 892.
[2]) Ibid. XIII, 435.
[3]) Ibid. XI, 789.

es daher unternommen, diese Aldehyde durch eine Reihe von Umwandlungsprodukten näher zu charakterisieren.

Ich unterwarf dieselben zunächst der Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Die bei letzterer Behandlungsweise entstehenden Aldoxime liefsen sich unter geeigneten Bedingungen mittels Essigsäureanhydrid in die entsprechenden acetylierten Nitrile, und diese durch Behandeln mit Alkali in die Nitrile überführen. Letztere wurden mittels Hydroxylamin nach der von Tiemann[1]) gefundenen Reaktion in die Amidoxime umgewandelt, die durch Darstellung der Azoxime näher charakterisiert wurden.

Bevor ich zu der Beschreibung der von mir dargestellten Derivate übergehe, erläutere ich noch kurz die Darstellung und die Eigenschaften der beiden Aldehyde.

Nach der von Tiemann und Reimer[2]) gefundenen wichtigen synthetischen Bildungsweise entstehen bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Phenole durch direkten Eintritt der Aldehydgruppe in den Kern die entsprechenden Phenolaldehyde. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4CH_3OH + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3COHCH_3ONa + 3NaCl + 3H_2O.$$

Tiemann und Schotten[3]) haben diese Reaktion auf die drei isomeren Kresole angewandt und erhielten dabei aus o-Kresol dem Salicylaldehyd und dem Paroxybenzaldehyd homologe Aldehyde.

---

[1]) Ber. XIII, 128.
[2]) Ibid. IX, 824.
[3]) Ibid. XI, 770.

Von der Darstellung derselben geben sie folgende Beschreibung:

20 Teile o-Kresol wurden mit einer Lösung von 50 Teilen Natriumhydrat in 150 Teilen Wasser unter allmählichem Zusatz von 30 — 40 Teilen Chloroform 3 bis 4 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Während des Digerierens färbt sich die Flüssigkeit zuerst rosenrot, später kirschrot. Zuweilen blieb die Farbenveränderung ganz aus. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrome destilliert. Es geht dabei mit unangegriffenem o-Kresol ein dem Salicylaldehyd homologer Aldehyd in das Destillat über. Um den o-Homosalicylaldehyd von dem gleichzeitig übergegangenen o-Kresol zu trennen, nimmt man beide in Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit saurem schwefligsaurem Natron aus. Eine sich dabei etwa ausscheidende Doppelverbindung ist nur äufserst schwer von anhaftendem o-Kresol zu trennen. Man wendet daher zweckmäfsig verdünnte Lösung von Natriumbisulfit an, wenn es sich um die Reindarstellung des o-Homosalicylaldehyds handelt. Aus der Lösung, in welcher die Natriumbisulfitdoppelverbindung des Aldehyds enthalten ist, wird letzterer durch verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstromes in Freiheit gesetzt. Der o-Homosalicylaldehyd geht dabei natürlich teilweise in das Destillat über.

Um den gleichzeitig entstandenen o-Homoparoxybenzaldehyd zu isolieren, wird der Destillationsrückstand noch heifs von dem gebildeten rotbraunen Harze abfiltriert, worauf der Aldehyd nach dem Erkalten in spitzen Nadeln auskrystallisiert.

Diese Darstellungsweise lieferte nur geringe Ausbeuten und sah ich mich daher genötigt, die Bedingungen etwas zu modifizieren.

Ich nahm auf 20 gr. o-Kresol und 50 gr. Natriumhydrat 750 ccm. Wasser und liefs die Temperatur beim Digerieren auf dem Wasserbade nicht erheblich über 61°, den Siedepunkt des Chloroforms, steigen. Das Chloroform wurde in sehr kleinen Portionen in ca. 3—4 Stunden eingetragen. Auf diese Weise erforderte die Reaktion bis zur Vollendung 14—15 Stunden Zeit, jedoch war die Menge der harzigen Nebenprodukte im Vergleich zu den vorher erhaltenen Quantitäten nur gering, und betrug die Ausbeute an o-Homosalicylaldehyd etwa 20% und an o-Homoparoxybenzaldehyd etwa 25—28% vom Gewichte des angewandten o-Kresols.

Der o-Homosalicylaldehyd ist ein bei 208—209° siedendes Öl, welches in einer Kältemischung erstarrt und bei 17° wieder schmilzt. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er eine bläuliche, mit Ammoniak und Alkali eine tiefgelbe Farbe. Aus einer alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösung ergeben Bleiacetat und Silbernitrat eine weifse Fällung. Kupfersulfat bringt darin eine grüne Fällung hervor, die in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Der Geruch des o-Homosalicylaldehyds ist angenehm, dem des Salicylaldehyds ähnlich.

Der o-Homoparoxybenzaldehyd krystallisiert aus heifsem Wasser in langen spitzen weifsen Nadeln, die sich an der Luft bald gelb färben. Ich fand den Schmelzpunkt der reinen Verbindung, etwas höher als Tiemann und Schotten,

bei 118°. Mit Eisenchlorid giebt der o-Homoparoxybenzaldehyd eine blauviolette Färbung. Er löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Äther, weniger leicht in Chloroform. Von Alkalien und Ammoniak wird er leicht aufgenommen. Gegen Bleiacetat und Silbernitrat verhält er sich wie der o-Homosalicylaldehyd, dagegen erzeugt Kupfersulfat in der mit wenig Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung ein blaues Kupfersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak leicht mit blauer Farbe löst.

Nachstehend gebe ich die Resultate der mit den Aldehyden angestellten Elementaranalysen und gehe dann zu der Beschreibung ihrer Umwandlungsprodukte über.

I. 0,242 gr o-Homosalicylaldehyd ergab 0,6245 gr Kohlensäure und 0,1469 gr. Wasser.

II. 0,2396 gr o-Homoparoxybenzaldehyd ergab 0,6194 gr Kohlensäure und 0,1313 gr Wasser.

	Berechnet für $C_8H_8O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	= 96 =	70,59 %	70,38 %	70,50 %
H_8	= 8 =	5,88 »	6,13 »	6,09 »
O_2	= 32 =	23,53 »	—	—
	136	100.		

Experimenteller Teil.

Umwandlungsprodukte des o-Homosalicylaldehyds.

o-Homosalicylphenylhydrazon

$$C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{OH}\overset{3}{CH} = N - NHC_6H_5 .$$

Bei der Darstellung dieses Körpers diente folgende Lösung als Reagens.

12 gr reines salzsaures Phenylhydrazin wurden mit 18 gr krystallisiertem essigsaurem Natron in 150 ccm Wasser gelöst. Die farblose Flüssigkeit wurde in geringem Überschuss zu dem in Alkohol gelösten Aldehyd hinzugefügt, worauf sich das gebildete o-Homosalicylphenylhydrazon sofort als blätterigkrystallinischer, tiefrot gefärbter Niederschlag ausschied. Von den anhaftenden färbenden Verunreinigungen war der Körper nur sehr schwer durch häufiges Umkrystallsieren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle zu befreien. Aus absolut alkoholischer Lösung erhielt ich ihn dann in Form von rhombischen weifsen Tafeln, die bei 95° schmolzen und an der Luft sich bald grüngelb färbten.

Das o-Homosalicylphenylhydrazon ist leicht löslich in Alhohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Die Elementaranalyse lieferte stimmende Zahlen.

I. 0,2400 gr der Substanz ergab 0,652 gr Kohlensäure und 0,1374 gr Wasser.

II. 0,1674 gr Substanz lieferte bei 752 mm Barometerstand und bei einer Temperatur von 19° 18,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden I.	II.
C_{14}	= 168 =	74,34 %	74,11 %	—
H_{14}	= 14 =	6,20 »	6,36 »	—
N_2	= 28 =	12,39 »	—	12,62 %
O	= 16 =	7,07 »	—	—
	226	100.		

o-Homosalicylaldoxim

$$C_6H_3{}^{2}OH\,{}^{1}CH_3\,{}^{3}CH = NOH.$$

12 gr o-Homosalicylaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einer möglichst konzentrierten Lösung der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Nachdem das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, worauf das o-Homosalicylaldoxim in langen flachen Nadeln auskrystallisierte. Der Körper wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser analysenrein erhalten und schmolz dann bei 99°.

Derselbe ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroin. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine violette Färbung.

Die Elementaranalyse bestätigte den gesuchten Körper.

I. 0,2523 gr Aldoxim ergab 0,5856 gr Kohlensäure und 0,1421 gr Wasser.

II. 0,1616 gr Substanz lieferte bei 757 mm Barometerstand und 20° Celsius 13,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_9NO_2$			Gefunden: I.	II.
C_8 =	96 =	63,58 %		63,30 %	—
H_9 =	9 =	5,96 »		6,26 »	—
N =	14 =	9,27 »		—	9,50 %
O_2 =	32 =	21,19 »		—	—
	151	100.			

Acetyl-o-Homosalicylonitril.

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\,O(\overset{2}{C_2}H_3O)\overset{3}{C}N$$

8 gr des o-Homosalicylaldoxim wurden mit der zehnfachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflufskühler erhitzt und dann die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, worauf sich ein rotbraunes Öl abschied, das selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum und in Kältemischung nicht erstarrte. Da die Menge zu gering war, um sie der Destillation unterwerfen zu können, konnte die Substanz nicht weiter gereinigt werden. Bei der Anwendung analysenreinen Aldoxims resultierte ein gelbes Öl. Leider lieferte auch dieses Produkt bei der Elementaranalyse keine stimmenden Zahlen. Der Körper ist jedoch zweifellos das gesuchte o-Homosalicylonitril, da aus ihm bei der Behandlung mit Alkali das

o-Homosalicylonitril

$$C_6 H_3 \overset{1}{CH_3} \overset{2}{OH} \overset{3}{CN}$$

sich ergab.

Es wurde das Acetyl-o-Homosalicylonitril in einem Kolben mit verdünnter Natronlauge übergossen und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Wurde bei der Verseifung Wärme angewendet, so entstanden neben geringen Mengen Nitril zum gröfsten Teile braune, ölige Schmieren. Die alkalische Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung vorsichtig übersättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine noch stark nach Essigsäure riechende rotbraune Krystallmasse, die durch kräftiges Abpressen zwischen Thonplatten, Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol in massiven weifsen Tafeln erhalten wurde, die bei 88,5° schmolzen.

Das o-Homosalicylonitril löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heifsem Wasser, schwer löslich ist es in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Die Elementaranalyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,213 gr Nitril lieferte 0,5613 gr Kohlensäure und 0,1049 gr Wasser.

II. 0,1442 gr Substanz lieferte bei 756 mm Barometerstand und 21,5° 13,5 ccm Stickstoff.

	Berecnet für: C_8H_7NO		Gefunden: I.	II.
C_8 =	96 =	72,18 %	71,87 %	—
H_7 =	7 =	5,26 »	5,47 »	—
N =	14 =	10,53 »	—	10,63 %
O =	16 =	12,03 »	—	—
	133	100.		

o-Homosalicylamidoxim.

$$C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{2}OH\,{}^{3}C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases}.$$

Eine konzentrierte absolut-alkoholische Lösung von dem vorher beschriebenen Nitril wurde mit einer konzentrierten wässerigen Lösung der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda gemengt und so viel Wasser resp. Alkohol hinzugefügt, bis die eingetretene Trübung verschwunden war. Dieses Gemisch wurde in Verschlufsflaschen 15 Stunden bei 60° digeriert, dann der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei das gebildete o-Homosalicylamidoxim in grofsen, bläulich gefärbten Tafeln auskrystallisierte. Dieselben wurden durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasfer gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 126,5°.

Das o-Homosalicylamidoxim ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und heifsem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Auf Zusatz von Fehlingscher Lösung zeigt es deutlich die charakteristische Amidoximreaktion, die apfelgrüne Fällung.

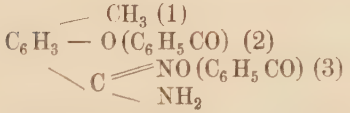
Nachstehend die Zahlen der Elementaranalyse:

I. 0,2171 gr Substanz ergab 0,4618 gr CO_2 und 0,1218 gr H_2O.

II. 0,1920 gr Amidoxim ergab bei 755 mm Barometerstand und 28° Cels. 29,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_{10}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96 =	57,83 %	58,01 %	—
H_{10}	= 10 =	6,03 »	6,23 »	—
N_2	= 28 =	16,87 »	—	16,93 %
O_2	= 32 =	19,27 »	—	—
	166	100.		

Dibenzoyl-o-homosalicylamidoxim



2 gr o-Homosalicylamidoxim wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid in sehr kleinen Quantitäten ganz allmählich zugesetzt, wobei das Benzoylprodukt in Form eines rot gefärbten, körnigen Niederschlages ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde noch so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden war, und dann filtriert.

Das Benzoylprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt und bildete dann kleine weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 164°.

Leicht löslich ist der Körper in Alkohol, Äther, Benzol

und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben sich die nachstehenden Zahlen:

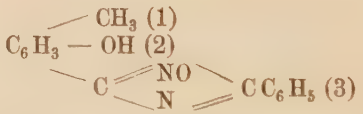
I. 0,243 gr Substanz lieferte 0,6383 Kohlensäure und 0,0969 gr Wasser.

II. 0,1587 gr Substanz ergab bei 754 mm Barometerstand und 22° 10,5 ccm Stickstoff.

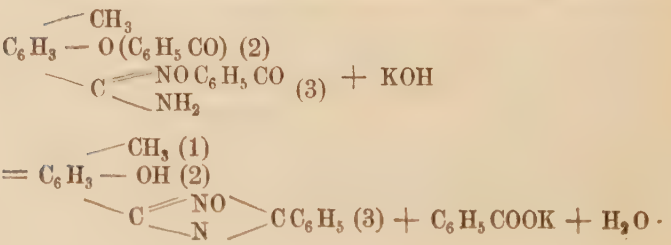
	Berechnet für: $C_{23}H_{16}N_2O_4$		Gefunden: I.	II.
C_{23}	= 276 =	71,87 %	71,64 %	—
H_{16}	= 16 =	4,17 »	4,43 »	—
N_2	= 28 =	7,29 »	—	7,47 %
O_4	= 64 =	16,67 »	—	—
	384	100.		

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge läfst sich das Dibenzoyl-o-Homosalicylamidoxim umwandeln in das

o-Homosalicylazoximbenzenyl.



Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



Der Körper wurde durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser in analysenreinem Zustande erhalten. Er bildet feine, schneeweifse Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

Leicht löslich ist derselbe in heifsem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Die Elementaranalyse lieferte stimmende Zahlen.

I. 0,2123 gr Substanz ergab 0,5536 gr Kohlensäure und 0,0957 gr Wasser.

II. 0,1702 gr Substanz ergab bei 755 mm Barometerstand und einer Temperatur von 18° Cels. 17 ccm Stickstoff.

	Berechnet für; $C_{15}H_{12}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C_{15}	= 180 =	71,43 %	71,16 %	—
H_{12}	= 12 =	4,76 »	5,01 »	—
N_2	= 28 =	11,11 »	—	11,4 %
O_2	= 32 =	12,70 »	—	—
	252	100.		

Umwandlungsprodukte des o-Homoparoxybenzaldehyd.

o-Homoparoxybenzenylphenylhydrazon

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{6}{O}H\overset{3}{C}H = N - NHC_6H_5 \cdot$$

Aequimolekulare Mengen von Phenylhydrazin und reinem o-Homoparoxybenzaldehyd wurden in absolut-alkoholischer Lösung ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser schied sich das o-Homoparoxybenzenyl-

phenylhydrazon in weifsen, nach dem Absaugen sich schnell rot färbenden Flocken aus. Alle Versuche, das Produkt krystallinisch zu erhalten, blieben erfolglos, vielmehr zeigte der Körper nach jedesmaligem Umkrystallisieren erhebliche Verschmierungen. Ich reinigte daher den flockigen Niederschlag durch Auflösen in viel kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser, bis er konstant und glatt bei 151° schmolz.

Das o-Homoparoxybenzenylphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heifsem Wasser und unlöslich in Ligroin.

Die Elementaranalyse bestätigte den gesuchten Körper.

I. 0,2372 gr Substanz ergab 0,6481 gr Kohlensäure und 0,1366 gr Wasser.

II. 0,1543 gr Substanz lieferte bei 754 mm Barometerstand und bei einer Temperatur von 21° Cels. 17,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 =	74,34 %	74,52 %	—
H_{14}	= 14 =	6,20 »	6,40 »	— .
N_2	= 28 =	12,39 »	—	12,60 %
O	= 16 =	7,07 »	—	—
	226	100 .		

o-Homoparoxybenzaldoxim

$$C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{6}O{}^{3}HCH = NOH$$

Aequimolekulare Mengen von o-Homoparoxybenzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in möglichst wenig

Alkohol resp. Wasser gelöst und dann mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure schwach angesäuert und der Alkohol anf dem Wasserbade verjagt. Die Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten zu einer schwach rötlich gefärbten Krystallmasse, die durch Kochen mit Tierkohle in wässeriger Lösung und Umkrystallisieren aus heifsem Wasser rein weifs erhalten wurde.

Das o-Homoparoxybenzaldoxim bildet feine schneeweifse Nadeln vom Schmelzpunkte 143,5°.

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

I. 0,2145 gr Substanz lieferte 0,4975 gr Kohlensäure und 0,1208 gr Wasser.

II. 0,193 gr Substanz lieferte bei 757 mm Barometerstand und bei 21° Celsius 16 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_9NO_2$		Gefunden: I.	II.
C_8 =	96 =	63,58 %	63,25 %	—
H_9 =	9 =	5,96 »	6,26 »	—
N =	14 =	9,27 »	—	9,44 %
O_2 =	32 =	21,19 »	—	—
	151	100.		

Acetyl-o-homoparoxybenzonitril

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3O\overset{6}{(}C_2H_3O)\overset{3}{C}N.$$

10 gr des vorher beschriebenen Aldoxims wurden mit der 10fachen berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflufskühler in starkem Sieden erhalten, bis ein Tropfen der heifsen Flüssigkeit, in Sodalösung ge-

gossen, alsbald erstarrte. Sodann wurde das noch heifse Reaktionsprodukt mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das gebildete acetylierte Nitril als ein binnen kurzem krystallinisch erstarrendes Öl ausschied. Der Körper wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin von den anhaftenden Schmieren befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es ergaben sich rein weifse Blättchen, die zwischen 75 und 76° schmolzen.

Das Acetyl-o-Homoparoxybenzonitril ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Die Analyse ergab:

I. 0,2212 gr Substanz ergab 0,554 gr Kohlensäure und 0,1069 gr Wasser.

II. 0,165 gr Substanz lieferte bei 753 mm Barometerstand und bei 19° Celsius 11,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_9NO_2$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	68,57 %	68,35 %	—
H_9	= 9 =	5,14 »	5,37 »	—
N	= 14 =	8,00 »	—	8,17 %
O_2	= 32 =	18,29 »	—	—
	175	100.		

o-Homoparoxybenzonitril

$$C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{6}OH{}^{3}CN$$

Es wurde das Acetyl-o-Homoparoxybenzonitril mit verdünnter Natronlauge übergossen und so lange auf dem

Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden war. Nach dem Erkalten wurde dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Öl. Das Produkt wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt und darauf noch mehrere Male aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Das o-Homoparoxybenzonitril bildet feine schneeweifse Nädelchen, die bei 93° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,2473 gr Substanz lieferte 0,6522 gr Kohlensäure und 0,1224 gr Wasser.

II. 0,1638 gr Nitril ergab bei 755 mm Barometerstand und bei einer Temperatur von 22° 15,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: C_8H_7NO		Gefunden: I.	II.
C_8 =	96 =	72,18 %	71,93 %	—
H_7 =	7 =	5,26 »	5,50 »	—
N =	14 =	10,53 »	—	10,70 %
O =	16 =	12,03 »	—	—
	133	100.		

o-Homoparoxybenzenylamidoxim

$$C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{6}{OH}\overset{3}{C}\begin{matrix}=NOH\\ -NH_2\end{matrix}.$$

Es wurde ein Gemenge von 10 gr reinem, in Alkohol gelöstem Nitril und von der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in konzentrierter wässeriger Lösung etwa 15 Stunden bei 60° in Verschlufsflaschen digeriert. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in eine grofse, flache Schale gegossen und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich nach 2–3 Tagen ein blau-grauer, anscheinend amorpher Körper aus, der jedoch unter dem Mikroskop deutlich blätterig-krystallinische Struktur erkennen liefs. Derselbe war noch von unangegriffenem Nitril und anderen färbenden Beimengungen verunreinigt. Trotzdem keine der bekannten Reinigungsmethoden unversucht gelassen wurde, gelang es nicht, den Körper rein zu erhalten, derselbe war vielmehr nach jedesmaligem Umkrystallisieren unreiner als vorher und ging schliefslich in eine zähe blau-schwarze Schmiere über. Die mannigfachsten Modifikationen bei der Herstellung desselben, wie Änderung der Konzentration der Lösungen, längeres oder kürzeres Digerieren bei höherer oder niederer Temperatur u. s. w., konnten hierin keine Besserung hervorrufen.

Mit Fehlingscher Lösung ergab der Körper zwar nicht die charakteristische Fällung, wohl aber eine blau-grüne Färbung. Da dies in letzter Zeit schon mehrfach an Amidoximen, die noch eine Hydroxylgruppe enthalten, beobachtet wurde, so zweifelte ich nicht, dafs der Körper das gesuchte Amidoxim repräsentiere und führte ihn durch

mehrmaliges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz desselben über. Durch Waschen mit Äther, Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heifsem Wasser konnte dasselbe rein weifs erhalten werden. Das so gereinigte Produkt wurde wieder in wenig Wasser gelöst und mit der zur Freimachung des Amidoxims erforderlichen Menge Natronlauge gelinde erwärmt, worauf das Amidoxim ausfiel und von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wurde. Das mit Wasser ausgewaschene und bei 100° getrocknete Produkt lieferte bei der Elementaranalyse die weiter unten angegebenen Zahlen, die den Körper unzweifelhaft als den gesuchten bestätigten.

Das o-Homoparoxybenzenylamidoxim bildet kleine weifse Schuppen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen. An der Luft färben sich dieselben allmählich blau-grau.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser und Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Elementaranalyse:

I. 0,2193 gr Substanz lieferte 0,4632 gr Kohlensäure und 0,1237 gr Wasser.

II. 0,172 gr Amidoxim ergab bei 756 mm Barometerstand und 23° Celsius 25,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_{10}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C_8	= 96 =	57,83 %	57,61 %	—
H_{10}	= 10 =	6,03 »	6,32 »	—
N_2	= 28 =	16,87 »	—	16,97 %
O_2	= 32 =	19,27 »	—	—
	166	100.		

o-Homoparoxybenzenylamidoximchlorhydrat

$$C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{6}{OH}\overset{3}{C}\begin{matrix}=N\cdot OH\cdot HCl\\ -NH_2\end{matrix}.$$

Wie schon oben angegeben, wurde dasselbe aus dem unreinen Amidoxim durch mehrmaliges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heifsem Wasser rein erhalten. Dasselbe bildet derbe Nadeln, von denen oft zwei zu einem Kreuz verwachsen sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen;

I. 0,1936 gr Substanz lieferte 0,1384 gr Chlorsilber.

II. 0,2437 gr Substanz ergab 0,422 gr Kohlensäure und 0,1228 gr Wasser.

III. 0,172 gr Substanz lieferte bei einem Barometerstand von 755 mm und bei 21° Cels. 21,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_8H_{11}N_2O_2Cl$			Gefunden: I.	II.	III.
C_8	= 96	=	47,41 %	—	47,25 %	—
H_{11}	= 11	=	5,43 »	—	5,60 »	—
N_2	= 28	=	13,83 »	—	—	14,1 %
O_2	= 32	=	15,80 »	—	—	—
Cl	= 35,5	=	17,53 »	17,67 %	—	—
	202,5		100.			

o-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl

$$C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{6}{OH}\overset{3}{C}\begin{matrix}=NO\\ -N\end{matrix}=C\cdot CH_3\cdot$$

2 gr Homoparoxybenzenylamidoxim wurden mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid mehrere Minuten in

einem Kölbchen am Rückflufskühler erhitzt. Die heifse Flüssigkeit wurde darauf in eine Sodalösung gegossen, wobei sich ein Öl ausschied, das nach mehreren Stunden erstarrte. Dasselbe wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroin und danach durch Umkrystallisieren aus heifsem verdünnten Alkohol in feinen weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten.

Das o-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Nachstehend die Ergebnisse der Verbrennung:

I. 0,2346 gr Azoxim lieferte 0,5417 gr Kohlensäure und 0,1142 gr Wasser.

II. 0,1459 gr Substanz lieferte bei 756 mm Barometerstand und 20° C. 19,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 =	63,17 %	62,97 %	—
H_{10}	= 10 =	5,26 »	5,41 »	—
N_2	= 28 =	14,73 »	—	15,2 %
O_2	= 32 =	16,84 »	—	—
	190	100.		

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist Anfang des Wintersemesters 1890/91 im I. chem. Univ. Laboratorium begonnen und ebendort Ende des Sommersemesters 1891 beendet worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ferdinand Tiemann für das mir im reichsten Maſse erwiesene Wohlwollen und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Elemente können aus verschiedenen Gründen nicht als einfache Grundstoffe aufgefafst werden.

II.

Die Ammoniumtheorie ist der Ammoniaktheorie vorzuziehen.

III.

Man kann im Acetessigester mit Recht eine doppelte Bindung annehmen.

VITA.

Natus sum Ernestus Paschen, urbe Cöthen anno MDCCCLXIX die X. februarii, patre Augusto, matre Augusta, e gente Kramer, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis imbutus, puer novem annorum in Gymnasium Cothenense, quod vocatur Ludwigs-Gymnasium receptus sum. Quod cum per decem annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum.

Deinde in universitate Lipsiensi et Berolinensi studiis me dedi juridicis, mineralogicis, chemicis, physicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: Biedermann, Dilthey, Hartmann, de Hofmann, Gabriel, Klein, Ostwald, Sell, Stohmann, Tiemann, Windscheid, Wiedemann, Wislicenus.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Hofmann et Stohmann interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.